Optische Untersuchung der Oxalessigsäure und ihrer Derivate, sowie der Acetyl-Dibenzoyl-Methane und Amidoderivate des Acetessigesters

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Gerhard Meinke
aus Köslin

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Gedruckt bei Hubert & Co., G. m. b. H.
Göttingen 1914

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Hantzsch und Le Blanc.

Leipzig, den 11. März 1913.

Der Procancellar.
Le Blanc.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

Nachtsehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantszch,

für die mir bei der Ausführung der Arbeit gegebenen Ratschläge, sowie für das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547013_0068

Inhalt.

Seite

Aufgabe und Wesen der Arbeit 9
Methodisches 9
I. Optische Untersuchung der Oxalessigsäure, ihrer Ester und Salze . . 13
1. Über das Keto-Enol-Gleichgewicht der Oxalessigsäure, ihrer Ester und Salze 15
A. Die Oxalessigester und ihre Salze 16
a) Die freien Ester 16
b) Ihre Salze 22
B. Die Oxalessigsäure und ihre Salze 25
a) Die freie Säure 25
b) Ihre Salze 27
2. Über die Modifikationen der Oxalessigsäure und ihres Methylesters . 31
3. Optische Wirkung der Hydroxyl-Gruppe 33
II. Optische Untersuchung der Acetyl-Dibenzoyl-Methane 35
1. Optische Konfigurationsbestimmung 37
2. Optische Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten 40
III. Optische Untersuchung von Amido-Derivaten des Acetessigesters . . 43
1. Acet-Amidokrotonester 45
2. Benzyl-Amidokrotonester 48
3. β-Amidokrotonester und N-Chlor-Amidokrotonester 52
Zusammenfassung 55

Aufgabe und Wesen der Arbeit.

In dieser Arbeit sind zuerst die Keto-Enol-Gleichgewichte der Oxalessigsäure und ihrer Derivate, sowie einige bisher wenig studierte Modifikationen dieser Säure, des Acetyldibenzoylmethans, des β-Amidokrotonsäureäthylesters und seiner stickstoffsubstituierten Acet-, Benzyl- und Halogenderivate auf optischem Wege untersucht worden, da die rein chemischen Methoden hier meist versagt haben. Diese Substanzen wurden meist in Lösung, bisweilen auch homogen im Ultraviolett photographiert und so ihre Absorptionsspektren ermittelt; erstens, um im Falle des Nachweises ihrer optischen Verschiedenheit in Lösung den strengen Beweis ihrer Isomerie zu erbringen; zweitens, um durch Vergleich ihrer Spektra mit denen analoger Verbindungen ihre Konstitution gemäß der allgemeinen Regel aufzuklären, daß analog konstituierte Stoffe unter gleichen Bedingungen auch analog absorbieren. In einem Falle, in dem beide Beweise glückten, wurde die optische Untersuchung zum ersten Male auf kinetischem Gebiete angewandt, indem der Übergang von Isomeren ineinander durch Veränderung ihrer Absorption beobachtet und daraus die Umlagerungsgeschwindigkeit berechnet werden konnte.

Methodisches.

Die Absorptionsspektren im Ultraviolett wurden nach der Methode von Hartley und Baly mittelst eines Quarzspektrographen aufgenommen; meist bei Zimmertemperatur, bisweilen auch bei etwa

— 80° C im Äther-Kohlensäure-Gemisch mittelst eines im hiesigen Laboratorium konstruierten, später zu beschreibenden Apparates, einmal auch bei + 70° C mittelst der von K. Schäfer angegebenen Versuchsanordnung. Als Lichtquelle wurde der Eisenbogen, als Platten die Marke „Color" (Westendorp u. Wehner), als Entwickler Metol-Adurol (Hauff) benutzt. Die einzelnen Aufnahmen, in den Konzentrationen 0,01, 0,001 und 0,0001 normal und den Schichtdicken 100, 80, 63, 50, 40, 31, 25, 20, 16, 12, 10, mittelst einer Standartplatte abgelesen, wurden als Kurven derart in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen, daß die Ordinaten die Logarithmen der Schichtdicken in mm, bezogen auf eine 0,0001 normale Lösung, und die Abszissen die Schwingungszahlen, d. h. reziproken Ångström-Einheiten angeben. In allen Kurvennetzen bedeuten die Ziffern links (10, 10^2, 10^3, 10^4) die Schichtdicken, die Ziffern rechts (1, 2, 3, 4) ihre Logarithmen. Um bei Lösungs-Gleichgewichten einwandfreie Ergebnisse zu erhalten, wurden folgende experimentelle Regeln streng beobachtet: 1. Handelte es sich darum, die Absorptionsverhältnisse ganz frischer Lösungen, ehe möglicherweise Veränderungen eintraten, festzustellen, so wurde am Ende der Versuchszeit auf optische Konstanz der ersten Schichtdicke durch nochmalige Aufnahme derselben geprüft und nur dann das Resultat zur Diskussion benutzt, wenn optische Konstanz nachweisbar war. 2. Handelte es sich darum, den Endzustand von Lösungen, also nachdem möglicherweise Veränderungen eingetreten waren, optisch zu untersuchen, so wurde nach längerer Zeit und durch öfter wiederholte Aufnahmen die optische Konstanz festgestellt.

Als Lösungsmittel wurden benutzt: Petroläther, vom Siedepunkt 30°—50°, Äther, Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Wasser, verdünnte Säuren und Laugen und konzentrierte Schwefelsäure. Die meisten Lösungsmittel wurden, soweit in dem untersuchten Spektralgebiet nötig und möglich war, zuvor durch Reinigung durchlässig gemacht. Petroläther wurde durch 12—24-stündiges Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure von 18 % Anhydrid und Auswaschen mit Wasser von den ahsorbierenden Verunreinigungen, oft nur mit großer Mühe, befreit. Äther wurde meist über Natrium entwässert und fraktioniert. Äthyl- und Methylalkohol wurden,

wenn nötig, mit Aluminiumamalgam entwässert, und da sie dabei oft sekundär verunreinigt wurden, wohl durch basische Verbindungen, nochmals über Metaphosphorsäure destilliert. Chloroform wurde, wie bekannt, durch wiederholtes Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, Waschen mit Wasser, Trocknen mit Pottasche und Destillieren gereinigt, konnte so aber in 100 mm Schichtdicke höchstens bis 3700 $\mu\mu$ durchlässig erhalten werden, sodaß die Chloroformkurven hier abgebrochen werden mußten.

I.

Optische Untersuchung der Oxalessigsäure, ihrer Ester und Salze.

1. Über das Keto-Enol-Gleichgewicht der Oxalessigsäure, ihrer Ester und Salze.

Acetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ und Oxalessigester $COOC_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ unterscheiden sich formell nur durch den Ersatz des gesättigten Methylrestes durch die erheblich weniger gesättigte Karbäthoxyl-Gruppe. Ersterer besteht, wie die optische Untersuchung von A. Hantzsch[1]) bewiesen und die chemischen Versuche von K. H. Meyer[2]) bestätigt haben, in Lösung aus einem Keto-Enol-Gleichgewicht; seine Salze zeigen dem Ester gegenüber aber so eigenartige Absorption, daß A. Hantzsch sie als besonderen Typus, als aci-Salze formulierte. Die von K. H. Meyer mittelst der Bromadditionsmethode gefundenen Werte für die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters stimmen mit denen der optischen Methode innerhalb der Fehlergrenzen ziemlich gut überein. Da K. H. Meyer, während meine Arbeit schon begonnen, aber noch nicht ganz abgeschlossen war, durch seine chemische Methode auch für den Oxalessigester, den analogen Methylester und die Säure selbst Keto-Enol-Gleichgewichte nachgewiesen und so die Frage nach ihrer Konstitution, über die vorher sehr verschiedene, meist unrichtige Ansichten verbreitet waren, größtenteils gelöst hatte, so handelte es sich vor allem darum, in dieser Arbeit seine Ergebnisse auf optischem Wege gegebenenfalls zu bestätigen, einige Lücken auszufüllen und Unstimmigkeiten zu berichtigen. Außerdem wurde auch die Natur der werkwürdigen Modifikationen behandelt, die bekanntlich bei der Oxalessigsäure und ihrem Methylester gefunden worden sind.

[1]) Berl. Ber. 43, 3049.
[2]) Berl. Ber. 44, 1773.

A. Die Oxalessigester und ihre Salze.

a) Die freien Oxalessigester.

Experimentelles: Der Oxalessigsäure-Dimethylester wurde deshalb eingehender untersucht als der Diäthylester, weil er gut kristallisiert und deshalb leicht völlig rein zu erhalten ist. Seine Natrium-Verbindung wurde nach Angabe von W. Wislicenus [1]) hergestellt aus Oxalsäure-Dimethylester und Essigsäure-Methylester durch Kondensation mittelst metallischen Natriums oder fein gepulverten Natrium-Methylats. Anfängliche Schwierigkeiten, die sich bei Benutzung von üblichem Natriumdraht ergaben, wurden durch Benutzung von äußerst fein unter Äther zerschnittenen Drahtes behoben. Durch Zersetzung der Natrium-Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure und öfteres Umkristallisieren aus niedrig siedendem Petroläther wurde der freie Ester völlig rein, vom Schmelzpunkt 74° erhalten.

Oxalessigsäure-Diäthylester wurde nicht frei hergestellt, da er eine ölige Flüssigkeit bildet und schwer zu reinigen ist. Für die optische Untersuchung genügte es auch, die Lösung seines möglichst gereinigten Natriumsalzes nach Zufügung der berechneten Menge Säure zu photographieren. Dieses Salz wurde nach Wislicenus [2]) aus Oxalsäure-Diäthylester und Essigsäure-Äthylester in ätherischer Lösung mittelst metallischen Natriumdrahtes hergestellt. Es behielt trotz öfteren Umkristallisierens aus Alkohol schwach gelblichen Schimmer und seine alkalische Reaktion bei. Aus dem Natriumsalz wurde die alkoholische Lösung des freien Esters durch genau 1 Mol. alkoholische Bromwasserstoff-Lösung, die wäßrige durch genau 1 Mol. wäßrige Salzsäure, und die salzsaure durch Lösen in überschüssiger Salzsäure erhalten.

Schon hier sei späteren Mitteilungen vorausgreifend angegeben, daß die von Michael [3]) beschriebene höher schmelzende Form des Oxalessigsäure-Dimethylesters nicht erhalten werden konnte.

---

[1]) Annal. Chem. 277, 375.
[2]) Annal. Chem. 246, 315.
[3]) Berl. Ber. 39, 206.

Optische Untersuchung. Als chemisch fixierte Enolform diente Äthoxy-Fumarsäure-Äthylester, welcher von Herrn Professor W. Wislicenus dankenswerterweise zur Verfügung gestellt worden war. Seine Absorption in Alkohol zeigt Tafel Ia. Darnach wird er erst in 0,0001 normaler Lösung völlig durchlässig. Die chemisch fixierten Ketoformen Diäthyl-Oxalessigsäure-Diäthylester und Dimethyl-Oxalessigsäure-Diäthylester, die nach den älteren Literaturangaben [1]) nicht genügend rein darzustellen waren, wurden von Herrn Professor Rassow freundlichst überlassen, der sie mit Dr. Bauer aus Oxalester und Brom-Isobuttersäureester synthetisch erhalten hatte. Beide Keto-Ester sind, wie die Tafeln I zeigen, außerordentlich viel durchlässiger, als die fixierte Enolform. Abgesehen von kleineren Verschiebungen sind die Kurven dieser Oxalessigester-Derivate denen der entsprechenden Acetessigester-Derivate analog; nur ist die optische Differenz zwischen den beiden fixierten Ketoformen in der Oxalessigester-Reihe noch auffälliger als in der des Acetessigesters. Allerdings waren die beiden Keto-Ester wegen Mangels an Material nicht bis zum Nachweis ihrer optischen Konstanz gereinigt worden. Die Tafel Ia zeigt den Einfluß der verschiedenen Medien auf die Absorption des Oxalessigsäure-Dimethylesters, Tafel Ib dasselbe für den Diäthylester. Danach absorbieren die beiden homologen Ester in gleichen Medien fast völlig übereinstimmend. Kleinere Abweichungen sind nur darin vorhanden, daß der Methylester in verdünnter Säure noch etwas schwächer als in Wasser absorbiert, während der Äthylester in beiden Medien isospektrisch ist. Da diese Abweichung eigentümlich ist, wurde der Ester ein zweites Mal in über Metaphosphorsäure destilliertem Wasser gelöst, um etwa im destillierten Wasser vorhandene salzbildende und deshalb optisch wirkende Verunreinigungen zu entfernen. Jedoch wurde dadurch am ersten Ergebnis nichts geändert. Vielleicht ist die Abweichung auf verschiedenartige Anlagerung des jeweiligen Mediums zurückzuführen, jedenfalls noch nicht sicher zu erklären. Entgegen der irrtümlichen Angabe von Baly und Desch [2]) absorbieren aber die Oxalessigsäureester selektiv, obschon nur sehr schwach. Beide absorbieren

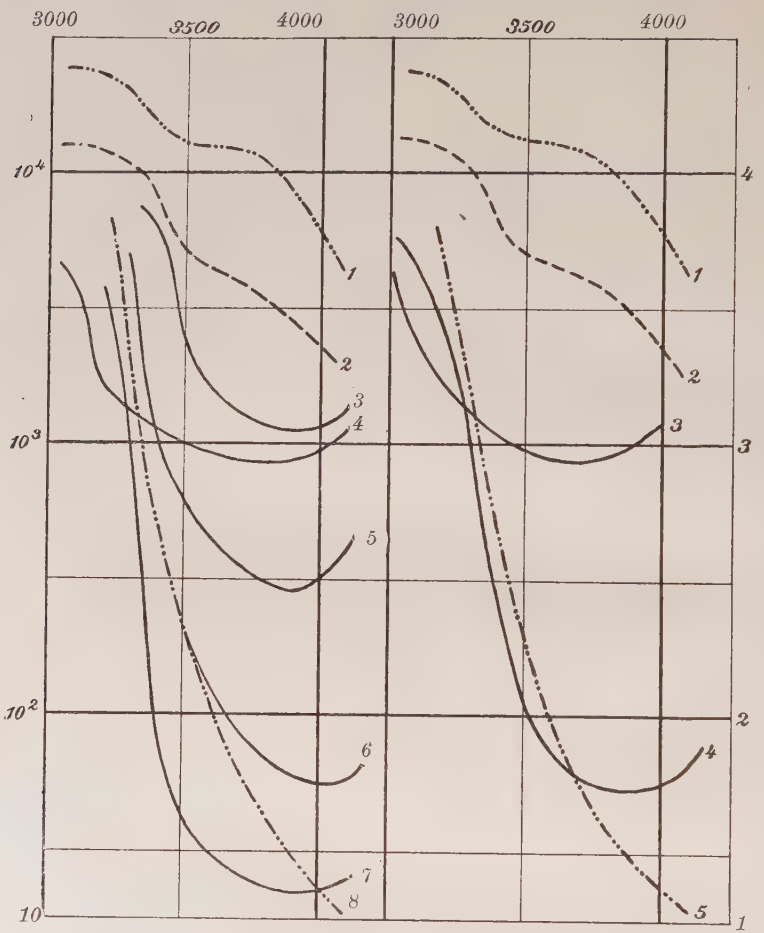
[1]) Ann. Chem. 246, 339; Berl. Ber. 31a, 197.

[2]) Journ. Chem. Soc. (1906) 89, 502.

Tafel I.

Ia. Oxalessigsäure-Dimethylester

Ib. Oxalessigsäure-Diäthylester



1. Dimethyl-Oxalessigester in C_2H_5OH
2. Diäthyl-Oxalessigester in C_2H_5OH
3. Oxalessigsäure-Dimethylester in verd. HCl
4. do. in H_2O
8. do. in CH_3OH
7. do. in C_2H_5OH
6. do. in $(C_2H_5)O$ u. Petroläther
5. Äthoxy-Fumarester in C_2H_5OH

1. Dimethyl-Oxalessigester in C_2H_5OH
2. Diäthyl-Oxalessigester in C_2H_5OH
3. Oxalessigsäure-Diäthylester in H_2O und verd. HCl
4. do. in C_2H_5OH
5. Äthoxy-Fumarester in C_2H_5OH

ganz wie Acetessigester in verschiedenen Medien sehr verschieden stark. Die Differenzen sind wohl nur deshalb etwas geringer, weil, wie Tafel VI zeigt, die COOR-Gruppe an sich die Absorption steigert.

Diskussion. Ganz analog, wie es A. Hantzsch beim Acetessigester getan hat, ist auch hier aus der optischen Variabilität auf chemische Veränderung zu schließen. Auch die Oxalessigsäureester bilden in indifferenten und sauren Lösungen Keto-Enol-Gleichgewichte, die sich mit zunehmender Dielektrizitätskonstante der Medien zu Gunsten der Ketoform verschieben, und zwar genau wie beim Acetessigester in der Reihenfolge Petroläther, Äther, Alkohol, Methylalkohol, Wasser, verdünnte Säure. In Äther und Petroläther liegt das Absorptionsmaximum; diese Kurven sind sehr ähnlich derjenigen des Äthoxyfumaresters; in Äther und Petroläther ist also praktisch reines Enol vorhanden. Unsicherer ist die Frage nach den reinen Ketoformen. Schon zwischen den beiden Dialkylestern $COOR \cdot CR_2 \cdot CO \cdot COOR$ untereinander, noch mehr aber zwischen diesen und der schwächst absorbierenden Lösung der Oxalessigester $COOR \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOR$ (in verdünnter Salzsäure) besteht eine recht erhebliche optische Differenz, die aber doch nur ca. 1—2 % Differenz an Enolgehalt entspricht, wie später ausgeführt werden wird. Die Ursache der Differenz zwischen den Dialkylestern untereinander kann bisher chemisch nicht bestimmt erklärt werden; es muß genügen, auf ähnliche, allerdings geringere Differenzen zwischen dem Dimethyl- und Diäthyl-Acetessigester[1]) und die größeren refraktrometrischen Differenzen[2]) zwischen beiden hinzuweisen. Es besteht hier also eine vorläufig unerklärliche Anomalie. Doch sind andrerseits die optischen Differenzen, der geringen absoluten Absorption wegen, was für die Berechnung des Keto-Enol-Gleichgewichtes auf Grund der optischen Verhältnisse wichtig ist, lange nicht so groß, als es nach der Kurventafel erscheint. Nach meinen optischen Messungen könnte aber auch das Absorptionsminimum des Oxalessigsäure-Methylesters, nämlich in verdünnter Salzsäure, obgleich es immer noch größer ist als die Absorption der Dialkylester, die Absorption des reinen Keto-Oxalessigsäure-Methylesters darstellen, und entsprechendes

[1]) Berl. Ber. 43, S. 3037.
[2]) Ebenda S. 3064.

könnte auch für den Äthylester gelten. Folgende Gründe sprechen hierfür. 1. Die Absorption der wäßrigen Lösung geht durch Ansäuern nur wenig zurück und ändert sich bei weiterem Überschuß an Säure nicht mehr. 2. Oxalessigsäure-Dimethylester, Oxalessigsäure-Diäthylester, sowie, wie hier vorausgegriffen sei, die Oxalessigsäure selbst, sind in saurer Lösung einander äußerst ähnlich. 3. Die titrimetrischen Befunde von K. H. Meyer, wonach in wäßriger Lösung der Oxalessigsäure ca. 20 % Enol enthalten sind, können kaum den Tatsachen entsprechen. Nach der optischen Methode ergeben sich, wie später genau erörtert werden wird, nur ca. 3—4 %. Die Annahme von 20 % führt auch durch Vergleich mit meinen anderen optischen Ergebnissen zu unwahrscheinlichen Konsequenzen. Ich habe die Lage der Kurve, die der reinen Ketoform zukommen müßte, falls 20 % Enol in der wäßrigen Lösung der Oxalessigsäure vorhanden wären, berechnet nach der Mischungsregel und auf Grundlage der von mir gefundenen Kurve der Oxalessigsäure in Wasser, und habe gefunden, daß danach der umstrittene Keto-Oxalessigester noch durchlässiger wäre als die Dialkyl-Oxalessigester, ja selbst als Aceton. 4. Die optische Differenz zwischen Keto-Acetessigester und Keto-Oxalessigester in verdünnter Salzsäure ist garnicht weiter auffällig, da Keto-Acetessigester ja schon stärker als Aceton absorbiert, also die Einführung der zweiten auxochrom wirkenden COOR-Gruppe denselben optischen Einfluß haben wird. 5. Dazu kommt noch als letzter Grund die oben erwähnte Tatsache, daß auch homologe Keto-Acetessigester, wie Dimethyl- und Diäthyl-Acetessigester, ebenso wie die entsprechenden Glieder der Oxalessigsäurereihe, nicht isospektrisch sind.

Daß die erwähnte Differenz der verschiedenen „Ketoformen“ in Wirklichkeit nicht so erheblich ist, als die überaus scharfen optischen Bilder erscheinen lassen, zeigt sich, wie erwähnt, bei der Berechnung des quantitativen Gleichgewichtes nach A. Hantzsch [1]) mit Hilfe der Mischungsregel. Wenn d_e die Schichtdicke in mm, bezogen auf eine 0,0001 normale Lösung, bei der die Enolform durchlässig wird, d_k die entsprechende für die Keto-

[1]) Berl. Ber. 44, S. 1772.

form, d_m die eines zu berechnenden Gemisches beider in irgend einem neutralen oder sauren Medium bedeuten, so läßt sich nach der Gleichung $p = \frac{100\, d_e\, (d_k - d_m)}{d_m\, (d_k - d_e)}$, oder einfacher $p = \frac{100\, d_e}{d_m}$ die vorhandene Menge p % Enol finden. Alle Schichtdicken sind natürlich auf gleiche $\mu\mu$, und im vorliegendem Falle am besten auf 4000 $\mu\mu$ zu beziehen, da gerade hier die Böden aller Absorptionsbänder fast senkrecht übereinander liegen. Wird in Äther-Petroläther die reine Enolform, also 100 % Enol angenommen, so ergeben sich in den einzelnen Fällen folgende Lagen des Gleichgewichts:

A) Annahme, daß die reine Ketoform in verdünnter Salzsäure vorliegt.

	Äther	Alkohol	Methylalkohol	Wasser	Säure
1. Dimethyl-O-Ester	100	39	4	0	0
2. Diäthyl-O-Ester	100	39	—	0	0

B) Annahme, daß die reine Ketoform optisch identisch mit Diäthyl- (bezw. Dimethyl-)Oxalessigester ist.

	Äther	Alkohol	Methylalkohol	Wasser	Säure
1. Dimethyl-O-Ester	100 (100)	40 (40)	5—6 (6)	0 (0)	0 (0)
2. Diäthyl-O-Ester	100 (100)	40 (40)	—	0 (0)	0 (0)

Die Differenzen sind also unerheblich; viel größer sind jedenfalls die Unterschiede der optischen gegen die titrimetrische Methode, woraus wohl hervorgeht, daß letztere in Fällen, wo Umlagerungen im Spiele sind, ziemliche Fehlerquellen besitzt. Umgekehrt spricht z. B. auch die Ähnlichkeit der Kurven von Dimethyl- und Diäthyl-Oxalessigester gegen einen Fehler der optischen Methode. Qualitativ stimmen beide Methoden allerdings nicht gerade schlecht überein:

		Äther	Alkohol	Methylalkohol	Wasser	Säure
Oxalessigsäure-Dimethylester	titr.	—	23	—	—	—
	opt.	100	39	4	0	0
Oxalessigsäure-Diäthylester	titr.	—	54	—	—	—
	opt.	100	39	—	0	0

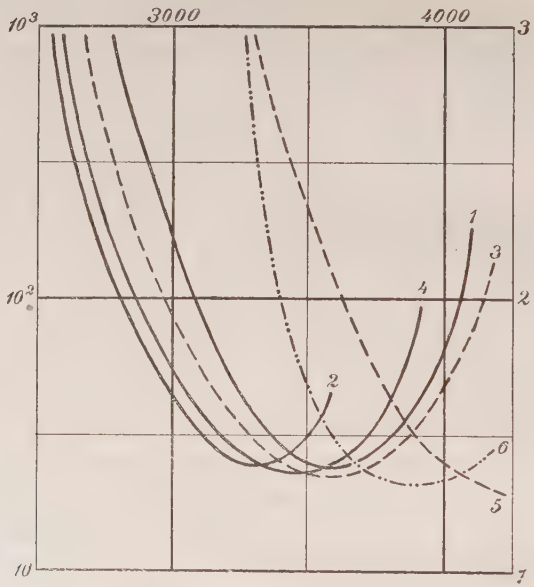
Auch durch die optische Untersuchung sind also alle gegenteiligen Ansichten über die Natur der Oxalessigsäureester widerlegt, vor allem die von A. Michael [1]) mit größtem Nachdruck vertretene Meinung, daß in allen Fällen in den Oxalessigestern die reineu Ketone vorhanden sein und Enolformen garnicht existieren sollen.

b) Die Salze der Oxalessigester.

Die Salzbildung der Oxalessigester wurde zur Vermeidung von Verseifung nicht in Natronlauge, sondern in Sodalösung untersucht. Ferner wurde, um Hydrolyse auszuschließen, die

Tafel II.

Salze der Oxalessigester.



1. Na-Salz des Diäthylesters in H_2O
2. do. in $CHCl_3$
3. Na-Salz des Dimethylesters in H_2O
4. do. in Na-Methylat
5. Äthoxy-Fumarester in C_2H_5OH
6. Oxalessigsäure-Dimethylester in $(C_2H_5)_2O$

[1]) Berl. Ber. 29, S. 1793; 39, S. 206.

Soda bis zur optischen Konstanz der Lösung hinzugefügt. Da während der Versuchsdauer die Absorption in wäßrigem Natriumkarbonat konstant blieb, enthielt die Lösung auch nur das Salz des unverseiften Esters. Die Kurven der Salze aus Dimethyl- und Diäthyl-Oxalessigester sind, wie Tafel II zeigt, denen der zugehörigen freien Ester in nicht dissoziierenden Medien, also der Enolform, durch das Vorhandensein eines breiten Bandes optisch sehr ähnlich, aber um ca. 300 $\mu\mu$ nach dem Rot zu verschoben, also fast um denselben Betrag, wie dies bei der Salzbildung des Acetessigesters der Fall ist. Ferner sei hervorgehoben, daß der Natrium-Äthylester in Chloroform zwar ganz gleichartig wie in Wasser absorbiert, daß aber seine Kurve noch etwas weiter nach Rot zu verschoben ist. Auffällig und bisher nicht sicher zu erklären ist die optische Differenz des Methylester-Salzes in wäßriger und in methylalkoholischer Natriumlösung. In letzterer absorbiert das Salz stärker, obgleich das benutzte Methylat ganz durchlässig war.

Diskussion der optischen Ergebnisse: Die Ursache für die starke optische Verschiedenheit zwischen den Lösungen der Enolform und denen der Salze ist beim Acetessigester bekanntlich nicht sicher bekannt. Auch bei den Oxalessigestern gibt es vier Möglichkeiten, diese Verschiedenheit zwischen Salz und Säure (Enol) zu erklären.

1. Annahme von Stereoisomerie:

freier Enolester: $\mathrm{COOR \cdot C \cdot OH}$ ‖ $\mathrm{COOR \cdot C \cdot H}$

Enolsalz: $\mathrm{COOR \cdot C \cdot OMe}$ ‖ $\mathrm{H \cdot C \cdot COOR}$

2. Annahme von Strukturisomerie:

Ester: $\mathrm{COOR \cdot C \cdot OH = CH \cdot COOR}$

Salz: $\mathrm{COOR \cdot CO \cdot CH = C}$ (OMe / OR)

3. Annahme von Valenzisomerie:

freies Enol ohne Nebenvalenzbindung: $COOR \cdot C(OMe) = CH \cdot COOR$

Salz mit Nebenvalenzbindung: $COOR \cdot C(OMe \ldots O) = CH \cdot COR$

4. Annahme ähnlich wie 3.

Freies Enol ohne Effekt der Kohlenstoffdoppelbindung gegen schwach positives Metall.

Enol-Salz mit Effekt der Kohlenstoffdoppelbildung gegen stark positives Alkali-Metall (nach Ley, analog wie zwischen C_6H_5OH und C_6H_5ONa).

Jedenfalls sind die Salze wohl als konjugierte Enol-Salze zu betrachten:

$COOR \cdot C(OMe \ldots O) = C \cdot COR$ oder $COOR \cdot C(O \ldots MeO) = CH \cdot COR$

Im Zusammenhang mit dieser Diskussion über die Salzform sei hier noch das auch in sauren und neutralen Lösungen auftretende flache Band erörtert. Selektive Absorption beruht nach A. Hantzsch [1]) in solchen Fällen auf Anwesenheit einer „aci-Form", die wie aromatische Verbindungen ringartig konstituiert ist. Konjugation, die zur Bildung von aci-Form führt, ist aber nach Hantzsch und Voigt [2]) nur bei cis-Enol möglich. Da der freie Enol-Acetessigester allgemein absorbiert, ist er wohl als trans-Enol anzusehen, denn in Analogie zu den ganz ähnlichen Absorptionsverhältnissen der von genannten Forschern untersuchten Nitrokörper müßte die cis-Form, wenn sie isoliert werden könnte, spontan in die aci-Form übergehen, also selektiv absorbieren [3]). Will man also nicht lieber im Sinne Leys [4]) das flache Band auch der Oxalessigester als nicht näher zu analysierende Batho-

[1]) Berl. Ber. 45, 87.
[2]) do. 45, 87.
[3]) do. 45, 85 ff.
[4]) Ley, Farbe und Konstitution org. Verbindungen S. 110.

chromie-Erscheinung auffassen, so könnte das flache Band der Oxalessigester-Kurve ein weit nach der trans-Enol-Seite verschobenes Gleichgewicht zwischen cis- und trans-Enol andeuten, das neben dem Keto-Enol-Gleichgewicht bestünde. Durch diese Annahme würde vielleicht auch die oben bereits diskutierte Differenz zwischen der wäßrigen und der sauren Lösung des Oxalessigsäure-Methylesters, durch Vorhandensein eben dieses aci-trans-Gleichgewichtes erklärt werden, dessen Lage doch wohl mit dem Medium variieren könnte.

Wie schon bemerkt, absorbiert das Salz des Oxalessigesters in Chloroform noch etwas stärker als in Wasser. In Chloroform sowie in Benzol ist es, wie die folgenden, noch nicht veröffentlichten Versuche von J. Saalkind zeigen, stark polymerisiert und mindestens oktomolar.

C_6N_6	Substanz	Δ	MG
I.	0,1371	0,01°	2000
II.	0,2569	0,02°	1874
$CHCl_3$			
A. I.	0,2263	0,01°	2456
II.	0,3232	0,018°	1949
B. I.	0,2718	0,01°	3317
II.	0,4092	0,026°	1921

Das einfache Molekulargewicht ist 210, das achtfache 1618.

Zusammenfassung. Ähnlich wie Acetessigester bilden auch die Oxalessigester in indifferenten und sauren Medien ein mit diesem variables, annähernd genau berechenbares Keto-Enol-Gleichgewicht. Ihre Salze sind wohl aci-Formen.

B. Die Oxalessigsäure und ihre Salze.

a) Die freie Oxalessigsäure.

Die Oxalessigsäure wurde nach Wohl und Österlin[1]) über das Diacetyl-Weinsäure-Anhydrid aus dem Pyridinsalz des Oxymaleinsäure-Anhydrids durch Zersetzen mit verdünnter Schwefel-

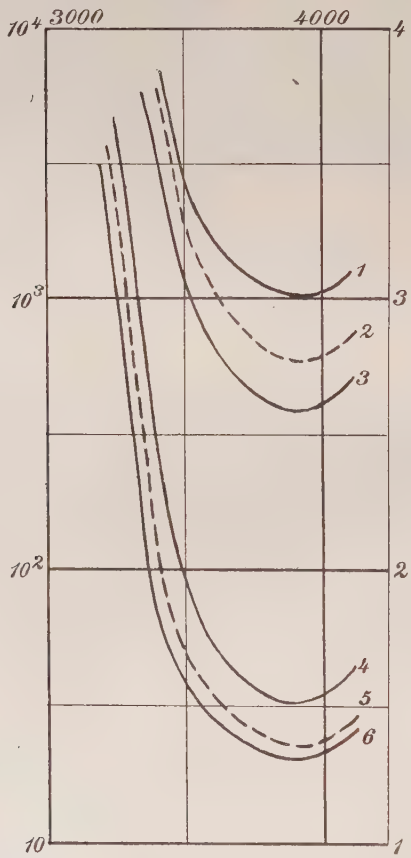
[1]) Berl. Ber. 34, 1139; 40, 2250.

säure erhalten. Von den zwei von diesen Forschern erhaltenen Formen verwendete ich zunächst nur die bei 152° schmelzende, die durch Umkristallisieren aus Benzol und Aceton rein erhalten wurde.

Wie aus Tafel III ersichtlich, absorbiert sie ganz analog wie ihre Ester; auch sie ist in indifferenten und sauren Medien sehr

Tafel III.

Oxalessigsäure.



1. Oxalessigsäure-Dimethylester in verd. HCl
2. Oxalessigsäure in verd. HCl
3. do. in H_2O
4. do. in C_2H_5O
5. do. in $(C_2H_5)_2O$
6. Oxalessigsäure-Dimethylester in $(C_2H_5)_2O$.

verschieden durchlässig, je nach deren Dielektrizitätskonstante; quantitativ zeigen sich einige Unterschiede: z. B. ist die wäßrige und saure Lösung der Oxalessigsäure, die ebenso wie die analogen des Äthylesters, aber in anderer Richtung, auch untereinander differieren, etwas weniger durchlässig, als die der Ester; bei den ätherischen Lösungen ist es umgekehrt.

Die Oxalessigsäure bildet also ebenso wie ihre Ester in indifferenten und sauren Medien ein mit diesen variables Keto-Enol-Gleichgewicht, das sich wie das der Ester berechnen läßt. K. H. Meyers [1]) nach der Bromadditions-Methode gefundene Werte stimmen mit den optischen zwar für Alkohol recht gut, für Wasser aber nicht überein, wie folgende Tabelle zeigt:

	Äther	Alkohol	Wasser	Säure
titrimetrisch	—	60 % E.	20 % E.	—
optisch	100 % E.	63 % E.	3 % E.	0 % E.

Bei dieser Berechnung wurde angenommen, daß die reine Ketoform in der sauren Lösung der Oxalessigsäure vorliege. Auf Grund der schon bei den Oxalessigestern angestellten Überlegungen dürften sich wohl auch hier die optischen Werte der Wirklichkeit nähern, obwohl natürlich auch bei ihnen erhebliche Fehler vorkommen können.

b) Die Salze der Oxalessigsäure.

Da die Oxalessigsäure drei ersetzbare Wasserstoffatome besitzt, sind verschiedene Salzreihen möglich, die miteinander alle oder teilweise im Lösungsgleichgewicht vorkommen könnten. Um die Existenz von Mono-, Di- und Tri-Metallsalzen zu untersuchen und eventuelle Gleichgewichte zu finden, wurden wäßrige Lösungen der Oxalessigsäure mit je 1, 2 und n Äquivalent Base versetzt und nach sofortiger Lösung sowie nach kürzerem und längerem Stehen optisch untersucht. Bei Anwendung von Baryt ergab sich folgendes: Das mit 2 Äquivalenten Baryumhydrat gebildete Salz ist wasserlöslich, während durch überschüssiges Baryt ein voluminöser Niederschlag ausfällt, der nach einigem Stehen

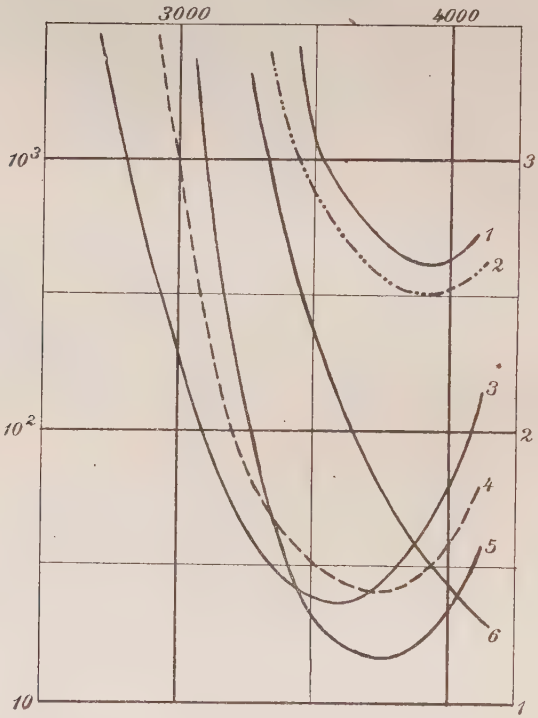
[1]) Berl. Ber. 45, S. 2860 ff.

kristallinisch wird. Da diese Fällung, nach Zusatz der äquivalenten Menge Salzsäure wieder gelöst, die Kurve der Oxalessigsäure in Wasser zeigte, ist das unlösliche Salz nicht ein Spaltungsprodukt, sondern das Tri-Baryum-Salz der Oxalessigsäure.

Optische Ergebnisse: Tafel IV zeigt die Kurven der verschiedenen Lösungen, in Wasser sowie in verdünnter Natronlauge und

Tafel IV.

Salze der Oxalessigsäure.



1. Oxalessigsäure in H_2O
2. Mono-Natriumsalz, Di-Natriumsalz, Mono-Baryumsalz, Di-Baryumsalz } der Oxalessigsäure in H_2O
3. Na-Salz des Oxalessigsäure-Dimethylesters in H_2O
4. Oxalessigsäure in 0,1 n. NaOH = Tri-Na-Salz in H_2O
5. Oxalessigsäure in konz. H_2SO_4
6. Äthoxy-Fumarester in C_2H_5OH

Barytwasser. Die Lösungen in 1 Äquivalent Natronlauge oder Barytwasser sind untereinander, aber auch mit denen in 2 Äquivalent Natronlauge oder Barytwasser optisch identisch. Sie absorbieren nur wenig stärker als die Oxalessigsäure in verdünnter Salzsäure. Das in überschüssigem Natron gebildete, in Wasser lösliche Tri-Natrium-Salz absorbiert dagegen ganz verschieden, aber durchaus analog den Natrium-Oxalessigestern. Quantitativ sind natürlich Unterschiede zu erkennen.

Diskussion. Die Salze der Oxalessigsäure sind danach in zwei verschiedenen Typen vorhanden, die nicht miteinander Lösungsgleichgewichte bilden. In den mit 1 oder 2 Äquivalent Base versetzten wäßrigen Oxalessigsäure-Lösungen sind fast nur die Mono- und Di-Metallsalze der Ketoform: $COONa \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $COONa \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COONa$ vorhanden. Vergleicht man ihre Kurven mit der früher erwähnten des reinen Enols und der als reines Keton angenommenen der Oxalessigsäure in Salzsäure, so berechnet sich nach der Mischungsregel für die Lage des etwaigen Gleichgewichtes zwischen Keton- und Enolsalz mindestens 99 % Keton. Die in überschüssiger Natronlauge vorhandenen Salze sind aber Tri-Metallsalze des Oxalessigsäure-Enols: $COONa \cdot CONa : CH \cdot COONa$, bezw. der aci-Form. Von diesen sehr einfachen Ergebnissen der optischen Methode sind die von K. H. Meyer durch seine chemische Methode[1]) erhaltenen wesentlich verschieden, wonach in mit Natronlauge gerade neutralisierten Lösungen der Oxalessigsäure, also in den Dimetallsalzen ca. 20 % Enol vorhanden sein soll. Mit überschüssiger Natronlauge versetzte Lösungen sind anscheinend nicht von ihm untersucht worden. Doch sind diese nach der Brom-Methode ausgeführten Untersuchungen dieser Salze nicht einwandfrei. K. H. Meyer hat die Salzlösungen mit berechneter Menge Salzsäure versetzt, rasch titriert, aber dabei natürlich nicht die Salze, sondern die aus den Salzen in Freiheit gesetzte Säure auf den Keto-Enol-Zustand untersucht und von diesem Ergebnis auf den Zustand der Salze geschlossen. Dies ist aber sicher nicht ohne weiteres gestattet, da, wie von andrer Seite im hiesigen Institut festgestellt wurde, Natrium-Acet-

[1]) Berl. Ber. 45, 2861.

essigester nach Zersetzung mit alkoholischer Bromwasserstofflösung bei schneller photographischer Aufnahme selbst bei — 80° C sofort die Absorption des in Alkohol vorhandenen Gleichgewichts und nicht die der reinen Enolform zeigt, also in freiem Zustande mit unmeßbarer Geschwindigkeit den dem Lösungsmittel entsprechenden Gleichgewichtszustand annimmt. Die indirekten Resultate der Brom-Methode sind also gegenüber denen der direkten optischen Untersuchung zweifellos nicht aufrecht zu erhalten. Und wenn nach K. H. Meyer bei Zersetzung der Salze mit Säure nicht reine Keto-Oxalessigsäure entstehen soll, wie es nach den optischen Ergebnissen der Fall ist, so dürfte auch hier die optische Methode zuverlässiger gewesen sein.

Noch ein möglicher Einwand sei hier diskutiert, da ohnedem meine Ergebnisse über die verschiedenen Salztypen unsicher erscheinen könnten. Man könnte nämlich einwenden, daß die optische Differenz zwischen den Mono- und Di-Salzen einerseits und dem Tri-Salz andererseits durch unvollständige Salzbildung in den ersteren, weniger stark alkalischen Lösungen hervorgerufen worden sei. Daß die Salzbildung aber doch vollständig ist, wird folgendermaßen bewiesen:

1. Wie erwähnt, ist das Mono-Baryum-Salz und das entsprechende Di-Salz wasserlöslich, das Tri-Salz nicht. In Wasser ist das Tri-Salz also sicher nicht in merklicher Menge vorhanden. Da nun ferner Mono-Natrium-Salz und Mono-Baryum-Salz, ebenso wie Di-Natrium- und Di-Baryum-Salz optisch identisch sind, so kann auch in diesen Lösungen keine irgendwie bedeutende Menge von Trimetallsalzen vorhanden sein.

2. Es wäre nicht möglich, daß die fragliche Hydrolyse in der mit 1 und in der mit 2 Äquivalent Base versetzten Lösung genau gleich stark sein sollte, wie man doch aus der absoluten Identität der Mono- und Di-Salz-Kurven folgern müßte.

3. Oxalessigsäure läßt sich nach K. H. Meyer scharf als zweibasische Säure titrieren, wonach ihre Di-Metallsalze (und damit natürlich auch ihre Mono-Metallsalze) nicht merklich hydrolysiert sein können.

Die Annahme K. H. Meyers, wonach in den Lösungen der Di-Metall-Salze der Oxalessigsäure neben den Keto-Salzen

$COOMe \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOMe$ auch noch eine erhebliche Menge von Enolsalzen: $COOH \cdot COMe : CH \cdot COOMe$ existieren sollte, ist somit nicht nur durch das optische, sondern auch durch das chemische Verhalten der Salzlösungen ausgeschlossen. Denn bekanntlich ist die Oxalessigsäure eine sehr starke Säure, während ihre Ester wie der Acetessigester sehr schwache Säuren sind, deren Salze in Wasser weitgehend hydrolysieren, wie auch die optische Untersuchung dieser Salze in reinem Wasser zeigte. Durch 2 Mol. Natronlauge werden also sicher erst die zwei Karboxyl-Gruppen praktisch völlig neutralisiert, ehe sich Enolsalz bildet.

Im Anschluß an die Diskussion über die oxalessigsauren Salze sei noch bemerkt, daß die Oxalessigsäure in konzentrierter Schwefelsäure analog wie in konzentriertem Natron absorbiert. Wie Tafel IV zeigt, liegt die Kurve noch etwas tiefer und im Bereich kleinerer Wellen. Der Schluß liegt also nahe, daß in konzentrierter Schwefelsäure die in den Trisalzen der Oxalessigsäure fixierte konjugierte Enolform ebenfalls vorhanden sei, und zwar in Form eines Oxonium-Salzes:

$$\begin{array}{l} COOH \cdot C = CH \cdot COOH \\ \quad\quad | \qquad\quad : \\ HSO_4H \cdot OH \; . \; . \; . \; . \; . \end{array}$$

Zusammenfassung. Die Oxalessigsäure bildet analog wie ihre Ester in indifferenten und sauren Medien ein mit diesen variierendes Keto-Enol-Gleichgewicht, das sich annähernd genau berechnen läßt. Die oxalessigsauren Salze entsprechen zwei scharf gesonderten Typen: die Mono- und Di-Salze sind reine Ketonsalze, die Tri-Salze reine Enolsalze.

2. Über die Modifikationen der Oxalessigsäure und ihres Methylesters.

Wie bereits angedeutet, konnte ich trotz aller Mühe und vielem vergeblichen Aufwand an Arbeit und Zeit die angeblich bei 84° schmelzende, von A. Michaels Schüler Murphy entdeckte zweite Form des Dimethylesters $CH_3OCO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$ nicht erhalten. Aber auch Herr Professor Michael teilte auf eine

an ihn ergangene Anfrage freundlichst mit, daß die Bedingungen für die Herstellung der neuen Modifikation beim ersten Male nicht sicher registriert seien, und daß er selbst bei einer Nachprüfung diese zweite Form nicht habe erhalten können. Deshalb mußte ich also auf deren optische Untersuchung verzichten und mich auf die der beiden Modifikationen der Oxalessigsäure beschränken. Beide wurden genau nach Vorschrift [1]) hergestellt; sie konnten aber trotz öfteren Umkristallisierens aus Benzol und Aceton und trotz peinlicher Entfernung jeder Spur Schwefelsäure durch Behandlung mit Barytwasser nicht genau nach Angabe schmelzend erhalten werden, auch wenn zur Schmelzpunktsbestimmung ganz frische Präparate verwendet wurden. Die Form vom angegebenen Schmelzpunkt 184° schmolz höchstens bei 180°, meist sogar tiefer, bis herunter zu 170°, die niedrig schmelzende Form meist unscharf zwischen 152—156°. Diese Schmelzpunkte gingen auch nicht merklich in die Höhe, als möglicherweise umlagernde Einflüsse, wie im Lösungsmittel enthaltene Feuchtigkeit durch Benutzung wasserfreien Benzols und Acetons und durch Operieren bei —20° möglichst ausgeschaltet wurden. Übrigens hat auch Herr Dr. K. H. Meyer zufolge gefälliger Privatmitteilung hierbei ähnliche Erfahrungen gemacht. Gegen Brom verhalten sich nach ihm beide Formen in Äther gleich und als reine Enole. Auch nach meinen optischen Befunden sind diese zwei Formen isospektrisch, und zwar auch dann, wenn ihre Lösungen sofort und selbst bei ca. —80° im Äther-Kohlensäure-Gemisch untersucht wurden. Beide bilden also sofort die je nach den Lösungsmitteln variierenden Keto-Enol-Gleichgewichte, wie wenigstens in Äther und Alkohol festgestellt wurde. Zur Klärung dieser Verhältnisse wurden zwei bei 154° bezw. 178° schmelzende Präparate in gleich viel Äther gelöst und im Vakuum bei 19° nach ca. 1 Stunde in trockenem Zustande wiedergewonnen; beide Rückstände schmolzen nebeneinander in einem auf 150° vorgewärmten Paraffinbad bei 164—168°, waren also durch den Lösungsvorgang zu demselben Gemisch oder festem Gleichgewicht geworden, das Wohl und Österlin beim Erhitzen oder längeren Aufbewahren beider festen Formen erhalten haben. An-

[1]) Berl. Ber. 34, 1139ff.; 40, 2250ff.

gesichts dieser raschen Einstellung des Gleichgewichts selbst in indifferenter Lösung ist es auffällig, daß nach den eben genannten Autoren die beiden Formen, natürlich ebenfalls in Lösung, verschiedene Molarrefraktion und Leitfähigkeit besitzen sollen. In jedem Fall bleibt aber die von denselben Autoren ermittelte Verschiedenheit ihrer Verbrennungswärme als ein Beweis ihrer chemischen Verschiedenheit im festen Zustande bestehen.

Jedenfalls ergab die optische Untersuchung keinerlei Anhaltspunkte für ein bestimmtes Verhältnis beider Formen zueinander. Nur soviel läßt sich als Bestätigung von K. H. Meyers Resultaten sagen, daß beide in Lösung nicht immer reine Ketone sind, für die sie A. Michael angesehen hat.

3. Optische Wirkung der Hydroxylgruppe.

Da die Enolform $COOH \cdot C(OH) : CH \cdot COOH$ der Oxalessigsäure und der Äthoxyfumarester $COOC_2H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$ optisch sehr ähnlich sind, wurde auch der Einfluß, den die stufenweise Einführung von Hydroxylgruppen in die Moleküle der Fumar- und Maleinsäure hat, untersucht, indem auch die von Herrn Dr. Retinger nach Fenton [1]) hergestellte Dioxymaleinsäure in Alkohol photographiert wurde. Wie Tafel V zeigt, absorbieren Fumar- und Maleinsäure nach Ebert [2]) fast gleich und nur allgemein, Oxalessigester als konjugierter Oxyfumar- oder Oxymalein-Ester viel stärker uud selektiv, Dioxymaleinsäure in Alkohol noch stärker, aber analog wie die Monoxysäure. Das erste Hydroxyl verändert also die Absorption prinzipiell, das zweite wirkt nur graduell verstärkend, was wohl damit zusammenhängt, daß schon durch die erste Hydroxylierung die wesentliche chemische und damit auch optische Änderung durch „Konjugation“ im Sinne der Formel

$$\begin{array}{cccc} COOH \cdot & C & = CH \cdot & C \cdot OH \\ & | & & \| \\ & OH & \ldots\ldots & O \end{array}$$

bewirkt wird.

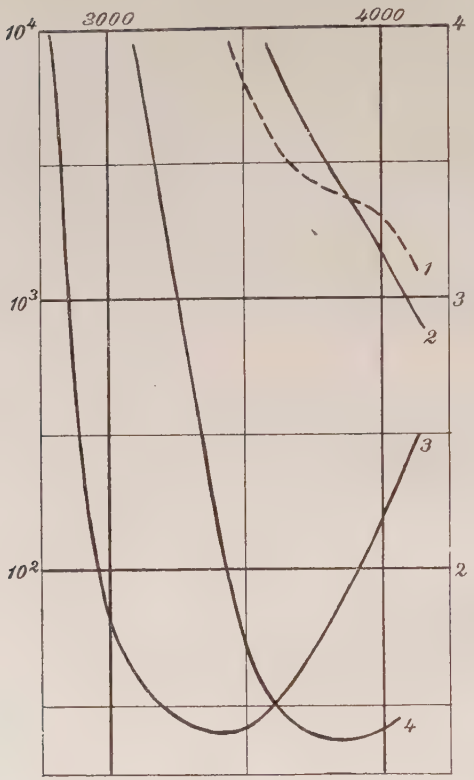
---

[1]) J. chem. Soc. 1894, 901.

[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1910.

Tafel V.

Optischer Einfluß der Hydroxyl-Gruppe.



1. Fumarsäure in C_2H_5OH
2. Maleinsäure in C_2H_5OH
3. Dioxy-Maleinsäure in C_2N_5OH
4. Oxy-Maleinsäure } = Oxalessigsäure
   oder
   Oxy-Fumarsäure }

II.

Optische Untersuchung der Acetyl-Dibenzoyl-Methane.

1. Optische Konfigurationsbestimmung.

Nachdem schon vor langer Zeit[1]) Claisen am Acetyl-Dibenzoyl-Methan den ersten Fall von Keto-Enol-Desmotropie im Sinne der Formeln $CH_3COH : C(COC_6H_5)_2$ (sogenannte α-Form) und $CH_3CO \cdot CH(COC_6H_5)_2$ (sogenannte β-Form) nachgewiesen hatte, entdeckte A. Michael[2]) kürzlich eine dritte Form, die er als γ-Keto-form bezeichnet, da auch sie keine Eisenchloridreaktion gibt. Er schließt auf chemische, also wahre Isomerie aus der verschiedenen Geschwindigkeit, mit der sich die β- und γ-Form in die α-Form umlagern und interpretiert diese Isomerie aus theoretischen Gründen als Stereoisomerie, die sich aber von der gewöhnlichen Äthylen-Isomerie dadurch unterscheide, daß nicht eine Doppelbindung die gesonderte Existenz von cis- und trans-Form bedinge, sondern daß auch bei Anwesenheit von lauter „frei drehbaren" Kohlenstoffatomen doch einzelne Molekülgruppen in zwei gesonderten Lagen existieren können im Sinne der Formeln:

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5 \cdot CO}{\overset{\displaystyle |}{CH}} \cdot CO \cdot C_6H_5 \quad \text{und} \quad CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CO \cdot C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} \cdot CO \cdot C_6H_5$$

von denen die eine natürlich labil sei und sich deshalb in die stabile Form umwandle. Von K. H. Meyer[3]), der Claisens Resultate für die α- und β-Form auf titrimetrischem Wege bestätigt und in ihren Lösungen Keto-Enol-Gleichgewichte nachgewiesen hat, ist die γ-Form nicht analog untersucht worden. Mir ist es auf optischem Wege gelungen, für die β- und γ-Form den direkten Isomeriebeweis zu liefern und die Keton-Natur der letzteren zu bestätigen.

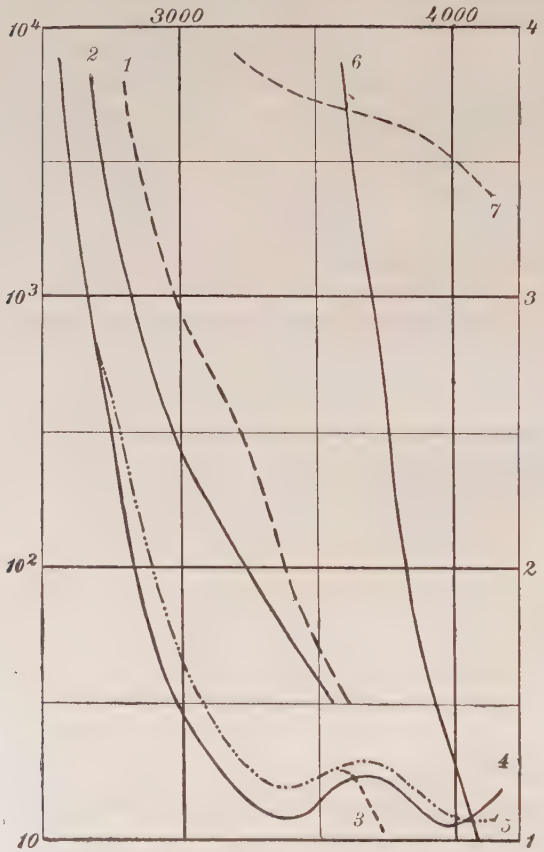
Ich stellte die drei Formen nach Claisens und Michaels Angaben von richtigem Schmelzpunkt her. Da besonders das α-Enol

[1]) Ann. Chem. 277, 64.
[2]) do. 390, 46.
[3]) Berl. Ber. 45, 2862.

leicht in β-Keton übergeht, mußte es durch Lösen in wäßrigem Natriumkarbonat und rasches Ausfällen mit Essigsäure in reines Enol zurückverwandelt werden. Die Absorptionsverhältnisse der drei Formen sind auf Tafel VI angegeben. Das α-Enol ab-

Tafel VI.

Die drei Acetyl-Dibenzoyl-Methane.

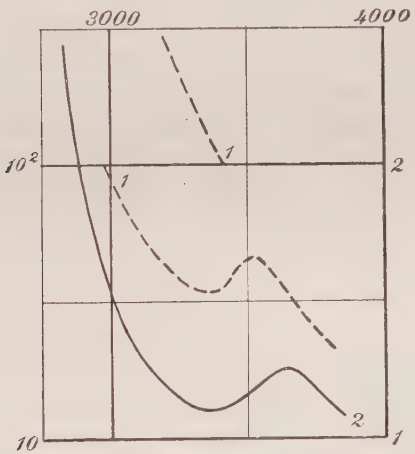


1. γ-Keton in $CHCl_3$ u. $(C_2H_5)_2O$ und β-Keton in $(C_2H_5)_2O$
2. β-Keton in $CHCl_3$
3. α-Enol in $CHCl_3$
4. do. in C_2H_5OH
5. do. in $(C_2H_5)_2O$
6. Äthoxy-Krotonester in C_2H_5OH = Enol-Acetessigester
7. Diäthyl-Acetessigester in C_2H_5OH = Keto-Acetessigester.

sorbiert in Äther, Alkohol und Chloroform sehr ähnlich; nur bei größerer Verdünnung werden diese Lösungen fast innerhalb der Fehlergrenze etwas verschieden. Auch frische und alte Lösungen sind optisch identisch. Dem Enoltypus entsprechen die beiden flachen Bänder in 0,0001 n. Konzentration. Das β-Keton absorbiert in frisch dargestellten Lösungen verschieden von α-Enol, nämlich bedeutend schwächer und allgemein; es ist auch in Äther und Chloroform optisch etwas verschieden. Erst nach längerem Stehen verändert sich die Kurve des β-Ketons durch Enolisierung. Das γ-Keton absorbiert in den entsprechenden Medien natürlich auch verschieden von α-Enol; es wird zwar in Äther sofort identisch mit dem β-Keton, bleibt aber anfangs in Chloroform von ihm deutlich verschieden, wenigstens bei schneller Aufnahme. Das γ-Keton absorbiert, wie Tafel VI zeigt, in Chloroform wie das β-Keton in Äther und bleibt in Äther und Chloroform identisch. Auch das γ-Keton geht allmählich in das α-Enol über. Wie in ätherischer Lösung nachgewiesen werden konnte, hängt die Geschwindigkeit dieser Umlagerung sehr von der Konzentration ab. Optisch drückt sich dies dadurch aus, daß, wie Tafel VII zeigt, die bei schneller

Tafel VII.

Umlagerung von γ-Keton in α-Enol.



Ätherische Lösung { 1. frisch
2. alt

Aufnahme resultierende Kurve 1 sich an der Grenze von 0,001 n. und 0,0001 n. Konzentration durch große Unstimmigkeit des Beerschen Gesetzes auszeichnet und daß in der größeren Verdünnung fast sofort die Kurve des α-Enols erscheint. Die regelmäßig verlaufende, dem Beerschen Gesetz gehorchende Kurve 2 der Tafel VII gibt die Absorption derselben Lösung nach 24-stündigem Stehen wieder. In Chloroform stellt sich, wie auch K. H. Meyer bei der β-Form beobachtet hat, das Gleichgewicht erst nach Monaten ein.

Hieraus ergibt sich folgendes: Es wird optisch bestätigt, daß die α-Form in allen untersuchten Medien weitgehend als Enol vorhanden ist. Wie weitgehend dies der Fall ist, konnte aber nicht genau entschieden werden, da der Vergleich mit einer als Enolform fixierten Verbindung, etwa eines Äthers $(C_6H_5CO)_2 \cdot C : (OCH_3) \cdot CH_3$ hier nicht möglich ist. Nach K. H. Meyer sind in Alkohol und Chloroform ca. 90% Enol enthalten; jedenfalls stellt sich das Gleichgewicht wohl sehr schnell ein, da ich konstante Kurven erhielt. Die β- und γ-Form sind aber sicher wirkliche chemische Isomere, denn erstens besitzen sie in Chloroform verschiedene Absorption; zweitens ist ihre Umlagerungsgeschwindigkeit zu α-Enol verschieden. Der Ketoncharakter der β- und γ-Form kommt durch die schwächere, allgemeine Absorption auch optisch zum Ausdruck, wenn auch wegen Anwesenheit zahlreicher chromophorer Gruppen im Vergleich mit dem Acetessigester z. B. die optischen Divergenzen zwischen Enol- und Ketontypus geringer bezw. verwischt sind (Tafel VI). Claisens Annahme von Keto-Enol-Isomerie ist also ebenso wie vor allem Michaels Auffassung beider Ketone als Stereoisomere im obigen Sinne optisch bestätigt worden, da gerade Stereoisomere (ohne sekundäre konstitutive Änderungen), z. B. Fumar- und Maleinsäure, sehr ähnlich absorbieren.

2. Optische Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten.

Wie soeben erwähnt, konnte die Umlagerung des γ-Ketons zum α-Enol in 0,01 n. ätherischer Lösung in allen Etappen optisch verfolgt und aus den zeitlichen Veränderungen der Absorption zum

ersten Male die Konstante $\varkappa$ der Reaktionsgeschwindigkeit nach der bekannten Gleichung $\varkappa = \frac{1}{t} l \frac{a}{a-x}$ berechnet werden; in dieser Gleichung bedeutet a die zu Beginn der Reaktion vorhandene molare Menge des sich uni-molekular umlagernden Körpers pro Liter, x die nach t Sekunden umgelagerte Menge in demselben Maße und l den natürlichen Logarithmus. Eine 0,01 n. Ätherlösung wurde bei 17° in den Schichtdicken 100, 31 (dem logarithmischen Mittelwert zwischen 100 und 10) und 10 nach bestimmten, von Anfang an weiter gerechneten Zeiten aufgenommen. Da aus methodischen Gründen die Lösungen erst einige Zeit (ca. 15 Min.) nach ihrer Bereitung, also nach Beginn der Umlagerung optisch untersucht werden konnten, so ist, auch abgesehen von den andern Fehlern der Methode, z. B. Ungenauigkeit des Ablesens der Photogramme an linienarmen Stellen des Eisenspektrums, keine völlige Richtigkeit und Übereinstimmung der einzelnen Werte zu erwarten. Recht gut stimmen aber die für die Schichtdicke 10 gefundenen Werte. Da die Resultate und damit die durch Fehler bedingten Abweichungen am schärfsten bei prozentualer Berechnung des isomerierten Anteils hervortreten, so sind zunächst die Prozentzahlen der drei Versuchsreihen in der Tabelle I zusammengestellt. Darauf wurde $\varkappa$ wie folgt berechnet. Der völligen Umlagerung von γ-Keton zu α-Enol in 0,01 molekularer Lösung entspricht nach Tabelle II bei der Schichtdicke 100 eine Differenz von 170 $\mu\mu$. Da sich die Absorptionsgrenze nach 1,25 Stunden von 2666 bis zu 2640 $\mu\mu$, d. h. um 26 $\mu\mu$ verschiebt, so ist die proportionale umgelagerte Menge in % oder als Teil der anfangs vorhandenen Menge in Mol. berechenbar. Obige Gleichung ergibt z. B. für diesen Fall 15 % bezw. $\varkappa = 0{,}0050$.

Wie beide Tabellen zeigen, sind die Unstimmigkeiten innerhalb der einzelnen Versuchsreihen, also die Fehlerquellen der Methode in solchen Fällen teilweise sehr erheblich, sodaß die Resultate im ganzen eigentlich nur dartun, daß man künftig auch die Veränderungen der Absorption kinetisch zur Berechnung von Isomerisationsgeschwindigkeiten wird verwerten können. Immerhin ist doch bereits in diesem ersten Versuche die Überein-

stimmung zwischen den drei Reihen nicht zu unbefriedigend, wenn man die bekanntlich stets mit besonders großen Fehlern behafteten Anfangs- und Endwerte ausschaltet; denn die $\varkappa$-Werte der in der Mitte liegenden Bestimmungen schwanken nur zwischen 0,0029 und 0,0047.

Tabelle I.

Zeit in Stunden	Umgelagerte Menge bei 17° für die Schichtdicken:		
	100 $\mu\mu$	31 $\mu\mu$	10 $\mu\mu$
1/4	—	—	—
1 1/4	15 %	23 %	[9 %]
1 3/4	21 %	29 %	30 %
3 1/4	27 %	36 %	33 %
4 1/4	39 %	48 %	44 %
5 1/4	55 %	54 %	50 %
6 1/4	64 %	71 %	66 %
7 1/4	80 %	80 %	80 %
22 1/2	100 %	100 %	100 %

Tabelle II.

Zeit in Minuten	Schichtdicke 100 mm		Schichtdicke 31 mm		Schichtdicke 10 mm	
	Absorpt.-Grenze	$\varkappa$	Absorpt.-Grenze	$\varkappa$	Absorpt.-Grenze	$\varkappa$
15	2666	—	2753	—	2934	—
70	2640	0,0050	2711	0,0079	2907	0,0029
105	2630	0,0046	2700	0,0038	2845	0,0040
195	2620	0,0029	2687	0,0042	2836	0,0032
255	2603	0,0032	2666	0,0047	2807	0,0039
315	2572	0,0045	2655	0,0043	2793	0,0036
375	2550	0,0047	2625	0,0034	2740	0,0030
435	2530	0,0064	2610	0,0062	2700	0,0038
1355	2496	—	2572	—	2640	—

III.

Optische Untersuchung von Amido-Derivaten des Acetessigesters.

Einleitung.

Wie der Acetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ im Keto-Enol-Gleichgewicht mit dem Oxykrotonsäureester $CH_3 \cdot C(OH) = CH \cdot COOC_2H_5$ steht, so könnte auch bei seinem Ammoniakderivat, dem „β-Amidokrotonester“ ein analoges Gleichgewicht zwischen Amin- und Iminform $CH_3 \cdot C(NH_2) = CH \cdot COOC_2H_5$ und $CH_3 \cdot C = NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ vorhanden sein, umsomehr, als inzwischen von K. H. Meyer[1]) nachgewiesen worden ist, daß Diamido-Dianthryl und Dianthron-Diimin in zwei gesonderten Isomeren vorkommen. Die Existenz derartiger Isomerien wird auch bei dem Ammoniakderivat des Acetessigesters durch das hier häufig beobachtete Vorkommen zweier Modifikationen wahrscheinlich gemacht und ist von mir wenigstens in einem Falle optisch sicher nachgewiesen.

1. Acetamidokrotonester $CH_3 \cdot C(NH \cdot COCH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$ und Acetimidobuttersäureester $CH_3 \cdot C : (N \cdot COCH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$.

Der Acetamidokrotonsäure-Äthylester besteht nach Benary[2]) in zwei Formen vom Schmelzpunkt 63° und 110°. Letztere entsteht aus Amidokrotonester und Acetylchlorid bei Anwesenheit von Pyridin und lagert sich z. B. durch Lösen in Acetylchlorid ohne Pyridin in die 63°-Form um. Dieser Vorgang ist nicht umkehrbar. Benary diskutiert verschiedene Strukturmöglichkeiten der beiden Formen.

Da beide Formen in Lösung sehr verschieden absorbieren, also darnach sicher Isomere sind, danach wahrscheinlich die

[1]) Berl. Ber. 46, 29.

[2]) Ebenda 3912.

fixierten Formen von Amin- und Imin-Form im Sinne der obigen Formel darstellen, sollten sie zunächst mit den zwei nächstverwandten Verbindungen von unveränderlicher Struktur verglichen werden, also mit dem Dimethyl-Amidokrotonester $CH_3 \cdot CN(CH_3)_2 : CH \cdot COOC_2H_5$, der strukturell fixierten Enol-ähnlichen Amid-Form und mit einem Ammoniakderivat des Dimethyl-Acetessigesters, $CH_3 \cdot C : (NR) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$ als einer strukturell fixierten, ketoiden Imidform. Letztere Verbindungen sind aber bekanntlich nicht herstellbar, da die Dialkyl-Acetessigester sich mit Aminen nicht derartig kondensieren lassen. Deshalb mußte der Vergleich beschränkt bleiben auf die strukturell fixierte Amidform $CH_3 \cdot C[N(CH_3)_2] : CH \cdot COOC_2H_5$, die nach Kuckert[1]) aus Acetessigester und Dimethylamin hergestellt wurde. Dieser Dimethyl-Amidokrotonester siedete bei 115,5° und 13 mm konstant, blieb aber stets schwach gelblich. Diese gelbliche Farbe ist, selbst wenn sie dem in der chemischen Literatur nicht näher beschriebenen reinen Ester nicht zukommen sollte, nachweisbar optisch einflußlos, denn noch gelbere Fraktionen absorbieren nicht merklich stärker als die schwächer gefärbten.

Die optischen Ergebnisse sind aber trotz Fehlens der Iminform des Dimethyl-Acetessigesters vollkommen eindeutig. Wie Tafel VIII zeigt, absorbiert das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 63° sehr schwach und nur allgemein, das Isomere vom Schmelzpunkt 110° rund tausendmal so stark und ausgesprochen selektiv. Ersteres ist ferner dem Dimethyl-Acetessigester optisch so ähnlich, daß es trotz des Fehlens der im Imin des Dimethyl-Acetessigesters strukturell fixierten Iminform sicher die „ketoide" Iminform, also Acetimino-Buttersäureester $CH_3 \cdot C : (NCOCH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ ist.

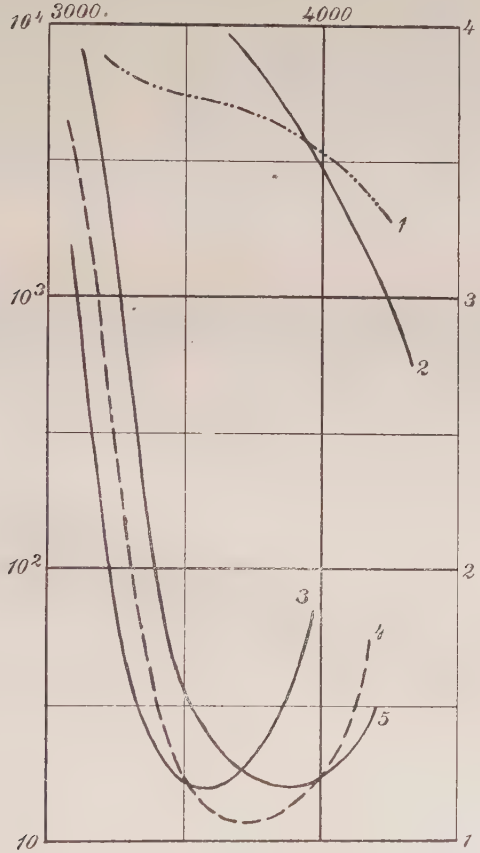
Und andrerseits ist das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 110° der im Dimethylamidokrotonester fixierten Enol-ähnlichen Amidform und auch übrigens dem Natrium-Acetessigester außerordentlich ähnlich, also zweifellos der den Enolformen analoge echte Acetamidokrotonester $CH_3 \cdot C \cdot (NHCOCH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$. Diese beiden Acetylderivate des Amino-Acetessigesters sind also die einfachsten, scharf gesonderten, bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Berl. Ber. 18, 618.

nebeneinander beständigen Repräsentanten der Amin-Imin-Isomerie; die eine Form entspricht dem von Knorr rein isolierten Keto-Acetessigester, die andere dem noch nicht rein erhaltenen Enol-Acetessigester.

Tafel VIII.

Acet-Amidokrotonsäureester
und
Acet-Imidobuttersäureester.



1. Diäthyl-Keto-Acetessigester in C_2H_5OH
2. Acet-Amidoderivat 63° in C_2H_5OH
3. Dimethyl-Amidokrotonester in C_2H_5OH
4. Na-Acetessigester in H_2O
5. Acet-Amidoderivat 110° in C_2H_5OH

Interessant wegen des Vergleiches mit den Keto-Enol-Formen des Acetessigesters ist, daß auch von den Acetamido-Derivaten die „ketoide“ Form gegen saure Medien äußerst empfindlich ist; denn schon bei Berührung mit Acetylchlorid lagert sie sich, wie bekannt, in die Form vom Enoltypus um. Im Gegensatz zum Acetessigester stehen aber die beiden Acetamido-Derivate zueinander im Verhältnis der Monotropie, da unter den bisher beobachteten Bedingungen nur die 110°-Form in die 63°-Form verwandelt werden kann, während das umgekehrte nicht möglich ist. Somit ergibt die optische Untersuchung kurz folgendes Resultat:

110°-Ester $CH_3 \cdot C(NH \cdot COCH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$

63°-Ester $CH_3 \cdot C : (N \cdot COCH_3)\ CH_2 \cdot COOC_2H_5$

In diesem Falle konnte also sowohl die Existenz wie die Art der Isomerie bewiesen werden. In den nun zu behandelnden Fällen ist dies nur teilweise gelungen.

2. Benzyl-Amidokrotonsäure-Äthylester.

Dieser Ester besteht in einer α-Form vom Schmelzpunkt 79° und einer β-Form vom Schmelzpunkt 21°[1]). Die von Hantzsch und Hornbostel[2]) diskutierten Isomeriemöglichkeiten können übergangen werden, da durch die optische Untersuchung alle diese Fälle ausgeschlossen werden, und vielmehr eine ganz eigenartige Isomerie wahrscheinlich gemacht wird, ähnlich wie bei den Keto-Acetyl-Dibenzoyl-Methanen. Tafel IX a zeigt die Absorptionsverhältnisse. Die nach Möhlau[3]) hergestellten Ester, vom Schmelzpunkt 21° und 79° absorbieren in Petroläther, Alkohol und Chloroform gleich, auch wenn frisch bereitete Lösungen sofort photographiert werden, und sind in verschiedenen Medien nur wenig verschieden. Auch die Verdampfungsrückstände der Lösungen in diesen Medien sind identisch. Denn bei sofortigem Verdunsten der optisch untersuchten Lösungen resultierten stets zwischen 21° und 79° schmelzende Rückstände, während letztere nach längerem Stehen der Lösungen

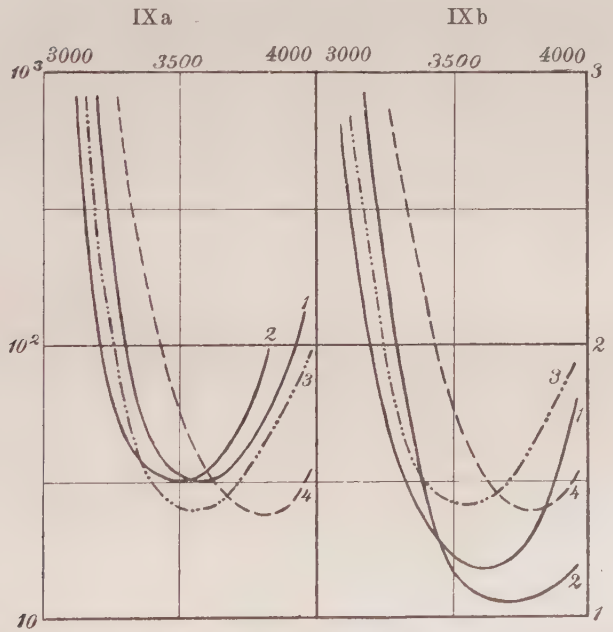
[1]) Berl. Ber. 27, 3376.
[2]) Ebenda 30, 3003.
[3]) Ebenda 27, 3376.

stets unscharf bei ca. 21 ° schmolzen. Die Absorption der Lösungen blieb in diesen drei Medien stets konstant. Ganz anders dagegen in Äther: in diesem Medium sind die beiden Formen optisch deutlich verschieden. Die Kurve der 79 °-Form ist gegen die der 21 °-Form nach kleineren Wellenlängen parallel verschoben und wird erst nach mehrtägigem Stehen mit letzterer identisch. Hiermit ist also bewiesen, daß beide echte Isomere sind und zugleich, daß in Äther-Lösung die 79 °-Form die labile, die 21 °-Form die stabile Form ist.

Gleichzeitig mit diesen optischen Veränderungen wurden die Veränderungen der aus den Äther-Lösungen wieder erhaltenen

Tafel IX.

Die zwei Formen des Benzyl-Amidokrotonesters.



1. 21 °-Form und 79 °-Form in C_2H_5OH
2. 21 °-Form und 79 °-Form in $CHCl_3$

1. Dimethyl-Amidokrotonester in C_2H_5OH
2. Na-Acetessigester in H_2O
3. 21 °-Form in frischem Äther
   79 °-Form in altem Äther
4. 79 °-Form in frischem Äther

Formen durch Schmelzpunktsversuche verfolgt. Beide Resultate gehen parallel. Aus den 0,01 n. Ätherlösungen beider Formen wurde nach bestimmten Zeitpunkten eine bestimmte Anzahl ccm entnommen und im Vakuum rasch zur Trockne verdunstet. Hierbei änderten sich nur die Schmelzpunkte der aus der Lösung des 79°-Esters erhaltenen Rückstände; sie sanken allmählich bis auf ca. 21°. Die 79°-Form lagert sich also hiernach tatsächlich in Äther langsam, aber in allen übrigen Medien sowie übrigens auch in durch Stehen unrein gewordenem Äther fast spontan in die 21°-Form um.

Bezüglich der Art der bestehenden Isomerie ergibt sich folgendes: Beide Formen sind optisch so ähnlich, daß sie auch chemisch überaus ähnlich sein müssen. Ihre Kurven verhalten sich mutatis mutandis zueinander fast genau so, wie die der beiden Keto-Acetyl-Dibenzoyl-Methane.

Da nun die beiden Benzylamido-Derivate ganz ähnlich wie Dimethylamino-Krotonester absorbieren (s. Tafel IX b), so sind sie beide Benzylamino-Krotonester, also strukturidentisch im Sinne der Formel $CH_3 \cdot C(NC_7H_7) : CH \cdot COOC_2H_5$ und sicher nicht Amin-Imin-Isomere, wie die optisch so stark voneinander verschiedenen Acetylamido-Derivate des Acetessigesters. Nicht ausgeschlossen wäre hiernach ihre Auffassuug als stereoisomere Krotonsäure-Derivate, also als Aminoderivate des cis- und trans-Krotonesters:

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot NHC_7H_7 \\ \| \\ HC \cdot COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C_7H_7 \\ \| \\ COOC_2H_5 \cdot CH \end{array}$$

da cis- und trans-Form auch z. B. bei Fumarsäure und Maleinsäure optisch einander sehr ähnlich sind. Allein wahrscheinlicher ist die Annahme einer eigenartigen Valenz-Isomerie und zwar, wie Tafel IX b zeigt, wegen der optischen Ähnlichkeit der zwei Benzylamino-Krotonester mit Dimethylamido-Krotonester und wegen dessen Ähnlichkeit mit Natracetessigester. Wie bekannt, absorbiert letzterer selektiv und viel stärker als Äthoxykrotonester und der in den Hexan-Lösungen von Acetessigester zu etwa 50% vorhandene Oxykrotonester, ein Unterschied, der bekanntlich am einfachsten durch die Nebenvalenzformel des Salzes:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C = CH \cdot C\ OC_2H_5 \\ \quad\ |\qquad\quad\ \| \\ \quad ONa \ldots O \end{array}$$

ausgedrückt wird, wonach das positive Natrium auch die Restaffinität des Karbonyls bindet. Nun ist Dimethyl-Aminokrotonester optisch von dem Äthoxy-Krotonester verschieden, aber dem Natracetessigester so ähnlich, daß man wohl auch seine Strukturformel $CH_3 \cdot C \cdot N(CH_3)_2 : CH \cdot COOC_2H_5$ in die analoge Nebenvalenzformel

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C = CH \cdot CO \cdot C_2H_5 \\ \quad\ |\qquad\quad\ \| \\ CH_3 \cdot N \cdot CH_3 \ldots O \end{array}$$

auflösen darf. Dabei wird man vorläufig davon absehen können, ob auch der Amido-Stickstoff sich ähnlich wie Methyl betätigt.

Überträgt man nun diese Auffassung auf den Benzylamido-Krotonester, so kann derselbe in den zwei Valenz-Isomeren:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C = CH \cdot C \cdot OC_2H_5 \\ \quad\ |\qquad\quad\ \| \\ C_7H_7 \cdot NH \ldots O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3 \cdot C = CH \cdot C \cdot OC_2H_5 \\ \quad\ |\qquad\quad\ \| \\ HN \cdot C_7H_7 \ldots O \end{array}$$

existieren. Den Isomeren vom Schmelzpunkt 21° und 79° dürften somit diese Formeln zu erteilen sein. Durch diese Betrachtung wird auch die Annahme einer cis-trans-Isomerie

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C_7H_7 \\ \quad\ \| \\ HC \cdot COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C_7H_7 \\ \quad\ \| \\ COOC_7H_7 \cdot CH \end{array}$$

noch unwahrscheinlicher. Denn darnach könnte nur in der cis-Form ein Sechsring durch Nebenvalenzbindung geschlossen werden; dann könnte aber nur diese eine Form optisch dem Natracetessigester gleichen, — was eben nicht der Fall ist. Auch anderweitig [1]) aufgestellte Formeln sind mit diesen aus dem optischen Verhalten des Dimethyl-Amidokrotonesters gezogenen Schlüssen kaum vereinbar.

[1]) Berl. Ber. 45, 1332.

3. β-Amidokrotonester und N-Chloramidokrotonester.

Das einfache Ammoniakderivat des Acetessigesters, der β-Amidokrotonester, besteht bekanntlich auch in zwei sehr oft untersuchten Formen, vom Schmelzpunkt 21° und 34°, von denen die erstere bei Anwesenheit von „Keimen", oft aber auch aus anderen unbekannten Ursachen sehr leicht in die letztere übergeht [1]). Die Schmelzen beider erstarren primär zur 21°-Form. Beide Formen wurden nach Knövenagel [2]) und Behrend [3]) von dem Schmelzpunkt 21° und 34° erhalten. Da aber die 21°-Form bei Anwesenheit der 34°-Form durch Infektion mit Keimen der letzteren fast stets während des Experimentes in die 34°-Form übergeht, so wurde zuerst nur die 21°-Form hergestellt. Aber da auch diese meist spontan in die 34°-Form übergeht, so konnte erstere nur dadurch sicher hergestellt werden, daß die 34°-Form in Glas eingeschmolzen, verflüssigt und noch eingeschlossen wieder abgekühlt wurde, wobei stets die 21°-Form kristallisiert. Die dünnwandige Glaskugel, welche also jetzt sicher die 21°-Form enthielt, wurde dann erst innerhalb des zu untersuchenden Mediums zertrümmert und dadurch Keimwirkung wohl so gut wie sicher ausgeschlossen.

Wie Tafel Xa zeigt, sind alle Lösungen beider Formen ebenso wie ihre Schmelzen, bei denen aus methodischen und sachlichen Gründen nur der obere Teil der Kurven aufgenommen werden konnte, optisch völlig gleich; dasselbe wurde auch für die bei Darstellung des 21°-Esters erhaltenen Fraktionen und schließlich sogar bei −80° im Äther-Kohlensäure-Gemisch gefunden. Die Kurven sind, wie Tafel Xa zeigt, in Äther = Petroläther und kaltem absoluten Alkohol voneinander nur ganz wenig verschieden und mit der des Dimethyl-Amidokrotonesters fast

---

[1]) Berl. Ber. 11, 1193; Ann. Chem. 213, 171; do. 226, 301. Berl. Ber. 20, 3055; do. 32, 544 und 853; Ann. Chem. 314, 200.

[2]) Berl. Ber. 45, 1332.

[3]) Berl. Ber. 45, 1332.

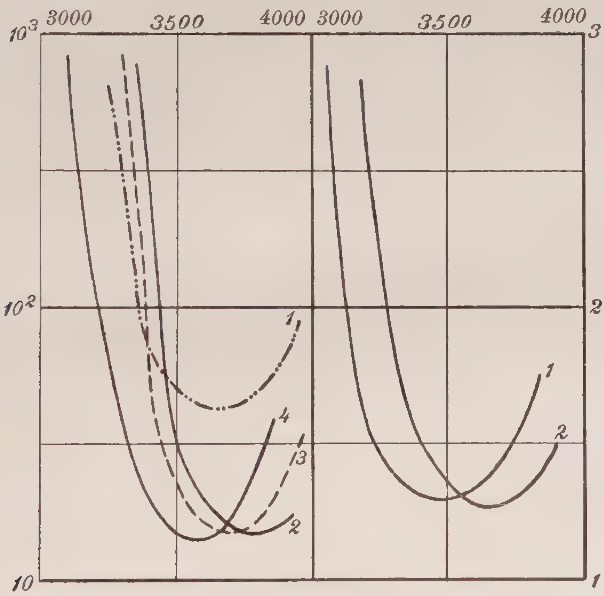
identisch. In diesen Lösungen des Amino-Derivates ist also wohl sicher fast nur der Enol-ähnliche konjugierte Aminokrotonester:

$$
\begin{array}{l}
CH_3 \cdot \underset{|}{C} = CH \cdot \underset{\|}{C}OC_2H_5 \\
\quad\; HNH \;.\;.\;.\;.\; O
\end{array}
$$

vorhanden. Um so auffälliger ist die Differenz der alkoholischen Lösungen; namentlich beim Erwärmen und Verdünnen mit Wasser (in reinem Wasser ist der Ester für die optische Untersuchung zu wenig löslich) nimmt die Absorption stark ab, nähert sich also den viel durchlässigeren Formen vom ketoiden Typus.

Tafel X.

a. Amidokrotonester b. N-Chlor-Amidokrotonester



1. Amido-Ester in 10 % C_2H_5OH u. in absol. C_2H_5OH bei 68°
2. do. in $(C_2H_5)_2O$ und Petroläther
3. do. in kaltem absol. C_2H_5OH u. Dimethyl-Amidokrotonester in Petroläther
4. Letzterer in C_2H_5OH

1. Chlor-Amidoester in C_2H_5OH
2. do. in Petroläther

Da sich außerdem der nicht umlagerungsfähige Dimethyl-Aminokrotonester unter gleichen Bedingungen optisch nicht verändert, so deutet diese Abweichung wohl darauf hin, daß der Aminokrotonester bei höherer Temperatur und durch den Einfluß des Wassers als Lösungsmittel partiell in den isomeren ketoiden Imino-Buttersäureester übergeht.

Nach Tafel Xb sind auch die von Behrend und Schreiber[1]) beschriebenen zwei Formen des Chlor-Amidokrotonesters in Alkohol und Petroläther optisch identisch und in beiden Medien sehr ähnlich. Da sie analog wie Dimethyl-Aminokrotonester absorbieren, sind auch sie wohl konjugierte Chlor-Amidokrotonester:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C - CH \cdot COC_2H_5 \\ \quad\quad\; | \quad\quad\; \| \\ \cdot ClN \cdot H \ldots O \end{array}$$

Nach alledem ist es also optisch nicht zu beweisen, daß die verschiedenen festen Formen des β-Amidokrotonesters und seiner Halogenderivate wirkliche Isomere sind — obwohl es aus Analogiegründen wahrscheinlich ist, daß sich dieselben doch schließlich als echte Isomere zu erkennen geben werden, deren Untersuchung in Lösung nur durch ihre große gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit sehr erschwert wird.

---

[1]) Ann. Chem. 318, 371.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Franz Gerhard Meinke, bin am 25. April 1889 in Köslin i. Pommern geboren. Ich bin Preuße und Angehöriger der unierten Landeskirche. Nach fünfjährigem Besuch der XII. Bürgerschule, einjährigem Besuch der 3. Realschule und Besuch der Thomasschule (hum. Gymnasium) von Quinta bis Oberprima erhielt ich an letzterer das Reifezeugnis Ostern 1909. Von da bis Michaelis 1913 studierte ich an der Universität Leipzig exakte und beschreibende Naturwissenschaften und Mathematik, besonders Chemie. Auf Grund des chemischen Verbandsexamens fertigte ich im Chemischen Laboratorium der Universität meine Doktorarbeit an und bestand am 6. März 1913 die Doktorprüfung in Chemie, Mineralogie und Physik. Seit Michaelis 1913 bin ich am Königlich Landwirtschaftlich-Bakteriologischen Institut der Universität Göttingen als chemischer Assistent tätig.

Zusammenfassung.

1. Die Oxalessigsäure und ihre Ester bestehen in indifferenten und sauren Lösungen aus einem Keto-Enol-Gleichgewicht, das sich mit der Dielektrizitätskonstante der Medien stark verändert und dessen Zusammensetzung berechnet werden kann. Die Mono- und Di-Metallsalze der Oxalessigsäure sind praktisch reine Ketonsalze, die Tri-Metallsalze reine Enolsalze vom aci-Typus. Auch die Salze der Ester sind natürlich aci-Salze.

In der Lösung der Oxalessigsäure in konzentrierter Schwefelsäure ist ein Oxoniumsalz vom Enoltypus vorhanden.

2. Die beiden Formen der Oxalessigsäure absorbieren in Lösung stets identisch, sodaß die Frage nach ihren Isomerieverhältnissen nicht optisch lösbar ist. Von den beiden Formen ihres Methylesters konnte nur eine Form hergestellt werden, sodaß auch diese Isomerieverhältnisse nicht untersucht werden konnten.

3. Die Enolform der Oxalessigsäure absorbiert ganz anders als Fumar- und Maleinsäure, aber sehr ähnlich wie Dioxymaleinsäure. Die Einführung des zweiten Hydroxyls hat also nur graduellen, die des ersten prinzipiellen Einfluß auf die Absorption.

4. Die drei Formen des Acetyldibenzoylmethans sind echte Isomere; neben der Enolform bestehen zwei Ketoformen; letztere sind wohl Stereoisomere mit einfacher Kohlenstoffbindung.

5. Zum ersten Mal wurde mittelst der Absorptionsmethode die Umlagerungsgeschwindigkeit von Isomeren berechnet, und zwar bei der Umlagerung von γ-Acetyldibenzoylmethan in die isomere α- oder Enol-Form.

6. Die zwei Formen des Acetamido-Krotonesters sind Amin-Imin-Isomere. Damit ist zum ersten Male diese Art Isomerie

bei den Stickstoff-haltigen Derivaten des Acetessigesters nachgewiesen worden.

7. Die zwei Benzylamino-Krotonester sind wegen ihrer optischen Ähnlichkeit untereinander und mit dem Dimethylamino-Krotonester und dem Natrium-Acetessigester wahrscheinlich Valenzisomere.

8. Die verschiedenen Formen des β-Amidokrotonesters und des Chlor-Amidokrotonesters absorbieren stets identisch; über ihre Isomerieverhältnisse läßt sich also kein Urteil fällen.